

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316592

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl.

C07B 35/02
B01J 23/44
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-128678

(71)Applicant : DEGUSSA AG

(22)Date of filing : 12.05.1998

(72)Inventor : TACKE THOMAS DR
ROEDER STEFAN
BEUL INGE
LAPORTE STEFFEN
PANSTER PETER DR

(30)Priority

Priority number : 97 19719431 Priority date : 12.05.1997 Priority country : DE

(54) CATALYTIC REACTION OF ORGANIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method, for continuously carrying out a catalytic reaction of one or more organic compounds contained in starting materials which are formed together with an unfavorable accompanying material.

SOLUTION: A desirable organic compound in starting materials is intentionally extracted using a condensed fluid, optionally another reaction component being added, and an extract consisting of the condensed fluid and the compound as a reaction mixture is brought on a catalyst, the organic compound is catalytically reacted using the catalyst to convert the compound into a production mixture consisting of individual products of catalytic reaction, the product mixture is separated from the reaction mixture, and the fluid used above is optionally returned to the extraction process. As shown by low sulfur content and clearly improved acid value, extremely high purity of the extract is achieved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316592

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 B 35/02
B 0 1 J 23/44
// C 0 7 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 0 7 B 35/02
B 0 1 J 23/44
C 0 7 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-128678

(22)出願日 平成10年(1998)5月12日

(31)優先権主張番号 1 9 7 1 9 4 3 1. 1

(32)優先日 1997年5月12日

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 590002378

デグッサ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
マイン ワイスフラウエンストラーゼ

9

(72)発明者 トーマス タッケ

ドイツ連邦共和国 フリートリヒスドルフ
ハルトヴァルトアレー 12

(72)発明者 シュテファン レーダー

ドイツ連邦共和国 ジンタール フランク
フルター シュトラーゼ 29ア一

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機化合物の触媒反応法

(57)【要約】

【課題】 好ましくない随伴物質と一緒に出発物質を形成する1個以上の有機化合物を、連続的に触媒反応させる方法の提供。

【解決手段】 出発物質の望ましい有機化合物を濃縮流動体を用いて、意図的に抽出させ、場合によっては他の反応成分を添加しながら、反応混合物としての濃縮流動体および化合物からなる抽出物を触媒上に導き、この触媒を用いて有機化合物を触媒反応させ、触媒反応の個々の生成物からなる生成物混合物に変え、この生成物混合物を反応混合物と分離し、および使用された流動体を、場合によっては抽出へと返送する。

【効果】 低い硫黄含量、および明らかに改善された酸価により、抽出物中の著しく高い純度が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 好ましくない随伴物質と一緒に出発物質を形成する、1個以上の有機化合物を連続的に触媒反応させる方法において、望ましい有機化合物を濃縮流動体を用いて抽出させ、場合によっては、他の反応成分および他の流動体を濃縮流動体と有機化合物とからなる抽出物に添加し、こうして得られた反応混合物を触媒上に導き、有機化合物を触媒反応させ、触媒反応の個々の生成物からなる生成物混合物へと変換させ、生成物混合物を反応混合物と分離し、場合によっては流動体を抽出に返送することを特徴とする、有機化合物の触媒反応法。

【請求項2】 抽出および触媒反応を0～300℃の温度および10～800パールの圧力で行う、請求項1記載の方法。

【請求項3】 抽出を、ブタン、エタン、二酸化炭素、プロパン、亜酸化窒素またはこれらの混合物の群からの濃縮流動体を有する向流中で行い、この場合、触媒毒として作用する好ましくない随伴物質の大部分を抽出塔底部で分離する、請求項2記載の方法。

【請求項4】 濃縮流動体中の有機化合物の可溶性を、変性剤を使用することによって高める、請求項3記載の方法。

【請求項5】 変性剤として、アセトンおよび/またはC₁～C₆アルコールを使用する請求項4記載の方法。

【請求項6】 生成物混合物を減圧もしくは温度上昇によって流動体から分離する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 流動体からの分離の場合に、生成物混合物を分別減圧もしくは温度上昇によって個々の成分へと分離する、請求項6記載の方法。

【請求項8】 有機化合物が、脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸であり、かつ触媒反応が水素化作用により生じ、この場合、他の反応成分として水素が供給される、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 固体床－水素化触媒として白金群金属、ニッケルまたは銅を、場合によっては促進剤と一緒に、成形された担体上で使用する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸を、選択的または完全に水素化する方法において、液化ガスまたは液化ガス混合物中での物質を溶解させ、かつ水素の存在下に、液化ガスまたは液化ガス混合物の臨界温度以下の温度および10～800パールの圧力で、水素化触媒を用いて水素化することを特徴とする、選択的または完全な水素化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、好ましくない随伴物質と一緒に出生成物を形成する、1個以上の有機化合物を触媒反応させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 化学ではしばしば、触媒反応を妨害するか、あるいは最終生成物中で好ましくない随伴物質を、所望の出発物質とともに含有する有機化合物の混合物の触媒反応を実施する必要がある。この場合該当する触媒反応は、例えばアルキル化、アシル化、エステル化、エステル交換、酸化または水素化である。出発物質は、天然または合成を起源としてよい。

【0003】 工業的に極めて重要な、このような反応の例は、以下で脂肪原料とも呼ばれる、天然の源からの脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸の接触水素化である。この有機化合物の水素化の目的は、有機化合物中に含有される二重結合を部分的または完全に水素化し、その場合に、化合物の他の官能基、例えばカルボキシル基に影響を及ぼさないことである。この化合物の完全な水素化は、これによって融点が上昇するので、硬化とも呼ばれる。一定数の二重結合だけが水素化されるべきである場合には、選択的水素化と呼ばれる。水素化は水素を用いて接触的に行われる。

【0004】 天然の源からなる脂肪および油は、随伴物質を含有しており、この物質は後の使用の際に好ましくなく、ならびに触媒毒として作用し、かつ水素化触媒の急速な失活をもたらす。本発明の範囲内では、(物質の化学的性質または起源に左右されず)触媒活性を低下させる全ての物質が触媒毒と呼ばれる。これらは脂肪および油を天然に含有する物質、分解生成物、あるいは加工中に導入される物質である(H. Klimmek, JAOCs, 第61巻、No. 2、1984年2月)。殊にこれらには硫黄化合物、リン化合物、塩素化合物および窒素化合物、ならびに例えば酸化された脂肪酸、石鹼および水が該当する。

【0005】 したがって、脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸を水素化する前に、出発物質からは別の工程において、好ましくない随伴物質が除去される。このことは、脂肪および油の場合には、化学的もしくは物理的精製によって行われ、および遊離脂肪酸の場合には通常真空蒸留によって行われる。出発物質に対する望ましい純度に応じて、浄化法は多工程で実施されてよい。遊離脂肪酸の浄化のための真空蒸留の場合、いずれにせよ分解生成物は生じてよく、それというのも使用される脂肪原料が加熱により簡単に分解しやすいからである。分解生成物は、しばしば脱臭によって除去されなくてはならないような、蒸留された生成物の不快な臭いを生じる。脱臭は、水素化後に初めて行われる。生成物の感熱性に基づき、短い滞留時間とともに、殊に加工の際の低い温度はできるだけ維持されるべきである。

【0006】 およそ1970年以降、濃縮ガスは、脂肪原料の抽出、精製、脱臭および分留のため、即ち例えば、ドイツ連邦共和国特許第2363418C3号明細書、米国特許第4156688号明細書、ドイツ連邦共

和国特許出願公開第3542932A1号明細書、ドイツ連邦共和国特許第4233911号明細書、ドイツ連邦共和国特許第4326399C2号明細書、欧州特許出願公開第0721980A2号明細書およびドイツ連邦共和国特許出願公開第4447116A1号明細書中の記載のように、使用されている。この方法には、臨界に達しない（液化された）状態、臨界に近い状態、および臨界を越えた状態での濃縮ガスの使用が記載されており、この場合には、蒸留と比較して、かなり注意深い処理条件下で作業される。

【0007】食用油および遊離脂肪酸は、今日なお99%を上回り、回分操作により攪拌反応器または磨碎反応器中で硬化される。この場合、粉末状のニッケル-珪藻土-触媒は水素化に使用されるが、この触媒は水素化後濾過によって生成物から除去されなければならない。この方法の欠点は、空時収量の低いこと、およびガス相から液体相を介して触媒へと拡散することによって水素の運搬が制限される結果として、好ましくない副生成物が形成されることである。その上この方法は、例えば人手、エネルギー、および濾過のための高価な費用を有する。硬化した生成物は濾過残滓中に残留するので、濾過は生成物収量を低下させる。

【0008】ニッケル-珪藻土-触媒は、食用油の硬化の際、著量の含量のトランス脂肪酸を形成する。この事実は、人間の血液中でのトランス-脂肪酸が脂肪含量およびコレステリン含量を増大させる疑いがあるので、特に重大な欠点である。

【0009】油化学的の使用のため、遊離脂肪酸を連続的に硬化させる場合、ニッケル-珪藻土-触媒は、いわゆるニッケル石鹼を形成することによって失活する。ニッケル石鹼は生成物中に残留し、かつ蒸留によって分離されなければならない。ニッケル石鹼は沈殿生成物を製出し、かつ多大な費用の下に保管されなければならない。

【0010】前述された回分法による硬化もしくはニッケル-珪藻土-触媒の使用の欠点を回避するため、パラジウム-固体床触媒を使用する連続的な方法が開発された。これに関する公知技術水準は、カナダ特許第1157844号明細書、ドイツ連邦共和国特許第4109502C2号明細書およびドイツ連邦共和国特許出願公開第4209832A1号明細書もしくは欧州特許第0632747B1号明細書に記載されている。

【0011】ドイツ連邦共和国特許第4109502C2号明細書の記載によれば、原料脂肪酸の連続的硬化は、パラジウム/酸化チタン-触媒の流動床中で行われる。この場合、反応媒体は液体脂肪酸と水素ガスとからなる2相-混合物の形で、固体床触媒を用いて反応される。この場合、この方法における水素化活性は、 1.2 h^{-1} の空間速度だけを許容する。この方法に使用される触媒は、脂肪原料中に含有される触媒毒に対して、制限された抵抗性を有する。しかしこの場合も、出発物質の

別々の浄化は、触媒消費を減少するため触媒を大規模工業的に使用する際に、断念されなくてもよい。

【0012】国際公開番号WO 95/22591およびWO 96/01304には、脂肪、油、遊離脂肪酸および脂肪酸エステルの溶剤としての臨界を越えた流動体、および水素が使用される方法が記載されている。この場合、国際公開番号WO 95/22591によれば、前記の化合物と、水素化に必要な水素とが、および臨界を越えた流動体の存在下に、触媒を用いて反応し、引続き臨界を越えた流動体の放圧によって触媒から分離される。臨界を越えた流動体は、この方法で改善された、殊に水素のための物質運搬、および改善された熱交換を可能にする。その上、これらは反応媒体の粘度を低下させ、その結果、明らかに増大した空時収量および改善された選択性が達成される。この方法のための出発物質の必要とされる純度に関しては、明言されていない。

【0013】一般に水素化の前に行われる浄化工程によって、ニッケル-珪藻土-触媒を用いた回分法による硬化、ならびに臨界を越えた流動体の存在下での連続的な硬化の場合も、硬化された脂肪酸1トン当たりの触媒消費を明白に低下させることができる。

【0014】米国特許第3969382号明細書には、100~250℃の温度および150~300バールの圧力で、臨界を越えた二酸化炭素、水素および微粒状ニッケル-水素化触媒の存在下に同時に行われる、脂肪および油の水素化および脱臭が、記載されている。触媒は水素化後、フィルタープレス上で、硬化された生成物と分離される。同時に行われる水素化および脱臭は、触媒が触媒毒と直接接触し、かつ急速に失活するという欠点を有する。

【0015】即ち、脂肪原料を水素化する公知技術水準には、回分または連続的方法が記載されているが、しかしながらこれらの方法は、出発物質中に含有される触媒毒に対して専ら制限的にのみ不感応であり、かつ一般的に出発物質の浄化が別々の浄化工程中で必要とされる。同様の状態は、冒頭に記載された他の方法の場合にもある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の課題は、出発物質の浄化、および有機化合物の触媒反応を单一の方法で可能にするような、有機化合物を触媒反応させる方法を記載することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため、好ましくない随伴物質と一緒に出発物質を形成するような、1個以上の有機化合物を触媒反応させるための次の連続的方法が提案される：まず出発物質の望ましい有機化合物が、濃縮流動体を用いて意図的に抽出される。濃縮流動体と有機化合物とからなる抽出物が、反応混合物として、場合によっては他の反応成分の添加下

に、有機化合物を触媒反応させ、触媒反応の個々の生成物から成る生成物混合物へと変換されるような触媒上へと、誘導される。生成物混合物は、反応混合物から分離され、かつ使用された流動体は、場合によっては抽出に返送される。

【0018】“濃縮流動体”の概念は、本発明の範囲内では、選択された抽出条件および反応条件（温度および圧力）下に、選択された圧力よりも少ない蒸気圧を有し、したがって液化された条件下で存在するか、あるいは選択された反応条件下に、臨界に近い状態、臨界状態または臨界を越えた状態で見られる、水素以外の流動体であると理解される。この場合、臨界に近いとは、選択された温度Tが臨界温度T_k未満（T < T_k）であり、かつ選択された圧力pが臨界圧力p_k以上（p ≥ p_k）である状態条件が意図される。

【0019】有利には、抽出および触媒反応は、0～300℃の温度、および10～800パールの圧力で行われる。

【0020】濃縮流動体は、本発明による方法の場合、有機化合物および他の反応成分のための溶剤として使用される。したがって、処理の抽出条件および反応条件下に、この物質に対して良好な可溶性を有するような流動体が選択される。この場合、ブタン、エタン、二酸化炭素、プロパン、亜酸化窒素またはこれらの混合物は、特に好適な流動体であることが証明された。

【0021】抽出は有利に前記の流動体を有する向流中で行われる。抽出は、常用の抽出器中で実施されてよい。この場合、有機化合物は濃縮流動体中で溶解され、かつ抽出物として抽出器の塔頂部を介して除去され、その一方、殊にヘテロ原子（P、S、N）を有する有機化合物、および無機化合物である好ましくない随伴物質は溶解し難く、かつ抽出塔底部中に捕集される。この場合、随伴物質はしばしば除去される。

【0022】有機化合物の純度を高めるため、抽出は多工程で実施されてよい。さらに抽出の改善は、濃縮流動体へのいわゆる変性剤の添加によって得られる。濃縮流動体中の有機化合物の可溶性を上昇させる物質が、変性剤と呼ばれる。適当な変性剤は、極性有機化合物、例えばアセトンおよび／またはC₁～C₆一アルコールである。

【0023】抽出物は、濃縮流動体と、この流動体中に溶解された有機化合物とから成る。実施すべき触媒反応に応じて、抽出物は直接反応混合物として適当な触媒上に導かれるか、または他の反応成分、例えば酸化反応のための酸素、または水素化のための水素の添加後に初めて導かれる。その際、場合によっては他の濃縮流動体も混入されてよい。触媒を用いることにより、反応混合物中に含有される有機化合物が反応される。出発物質中の有機化合物のスペクトル（例えば種々の鎖長を有する遊離脂肪酸）に応じて、触媒反応によって、異なった個々

の生成物からなる生成物混合物が得られる。

【0024】水素化反応の実施の際には、触媒の触媒活性中心に十分に水素を供給するため、水素が場合によっては数倍の化学量論的過剰量で使用される。流動体の可溶性は、一般に全水素量の吸収に不十分であるので、水素と平行して他の臨界を越えた他の流動体が添加され、流動体中の水素の完全な可溶性が達成されるか、あるいは過剰の水素は濃縮ガスとして、反応混合物と一緒に触媒上に導かれる。

【0025】反応混合物からの生成物混合物の分離は、簡単な方法で圧力を減少するか、または温度を上昇させることによって行われてよい。この場合、圧力は例えば、流動体がガス相へと移行し、かつ生成物混合物が残留するくらいまで、低減される。これに対して選択的に、温度を上昇させることによって反応混合物中の生成物混合物の可溶性は低下されてよく、その結果、反応混合物からの生成物混合物の分離も同様に行われる。生成物混合物を分離する場合、生成物混合物はまた同様に、相応して分別減圧もしくは温度上昇によって個々の生成物へと分離されてもよい。

【0026】本発明による方法の有利な使用分野は、脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸の選択的または完全な水素化である。米国特許第3969382号明細書と異なって、本発明による方法の場合には出発物質の浄化の場所は、抽出によって水素化の場所と区別されている。本発明による方法の場合、直列に接続された抽出器および水素化反応器が使用される。最初に出発物質が浄化される。次に、この出発物質は、浄化された状態で水素化反応器中で反応される。これによって明らかに改善された触媒の放置時間が達成されることができる。これとは異なり、脂肪および油の水素化および脱臭が、米国特許第3969382号明細書中の記載のように同時に実施される場合には、触媒は触媒毒と接触する。この結果は、使用される触媒の放置時間が減少されたことによる。

【0027】脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸の水素化には、全ての公知の水素化触媒、例えば珪酸もしくは二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、活性炭または混合酸化物、例えばアルミニ酸マグネシウム上のニッケル触媒、白金触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒、ルテニウム触媒、またはこれらの組合せ物が使用されてよい。特に形成された担体上の白金群金属は有効であることが判明した。触媒活性は、促進剤によって影響を及ぼされてよい。即ち、例えば銀が、ニッケル触媒およびパラジウム触媒のための促進剤として、トランス異性体の形成を減少させることは公知である。

【0028】担体は、触媒金属の良好な分散を可能にするため、高い比表面積を有する。有利には比表面積は10～1000m²/gである。また担体の孔構造は特に

重要である。孔構造は、主に中間細孔および巨大細孔からなる全細孔容積 $0.05 \sim 6.5 \text{ m}^1/\text{g}$ を有するべきである。微孔は望ましくなく、かつ全細孔容積のほんの僅かな百分率をなす。

【0029】この場合、微孔、中間細孔および巨大細孔の概念は、IUPACの定義と一致して使用されている。これらの定義によれば、孔群は次の直径範囲を有する：

微孔： $d < 2 \text{ nm}$
中間細孔： $d = 2 \dots 50 \text{ nm}$
巨大細孔： $d > 50 \text{ nm}$

中間細孔および巨大細孔は、孔直径が大きいことにより、脂肪分子、脂肪酸分子もしくは脂肪酸エステル分子に対して、孔の表面上で析出される触媒活性貴金属結晶の最適な入手可能性を保証する。この入手可能性は、使用される濃縮流動体が低い粘度を有するという事実によって支持されている。

【0030】担体上の白金群金属の含量は、 $0.05 \sim 5$ 重量%、有利に $0.1 \sim 3.0$ 重量%である。

【0031】白金群金属は、触媒工程のためにできるだけ大きな金属表面積が提供されるように、担体上で微細に分布され析出される。触媒活性金属表面積の大きさの尺度は、一酸化炭素の吸収量にある。吸収量は、白金群金属含量に依存して、完成した触媒体 1 g 当たり CO $0.05 \sim 5.0 \text{ m}^1$ である。

【0032】触媒担体は任意に形成されていてよい。殊に好適であるのは、固体床触媒に公知の形、即ち球、円筒、中空円筒、およびスパーク車輪であり、ならびに平行した流通路を有するハニカム体または開放孔系を有する発泡セラミックの形の一体型担体である。一体型ハニカム体は、表面積の大きい担持材料から貫通性に形成されていてよいか（完全触媒）、または表面積の大きい担持材料からなる被覆を有する不活性担体から構成されていてよい（被覆触媒）。

【0033】濃縮流動体の粘度が低いことにより、触媒床を介しての圧力降下が過度になることなく、比較的微粒の触媒担体を堆積物として使用することが可能である。 $0.1 \sim 5.0 \text{ mm}$ 、殊に $0.2 \sim 3.0 \text{ mm}$ の範囲で外部寸法を有する触媒担体は有利である。これによって極めて高い活性が達成されることが可能である。有利には、球状担体が使用される。

【0034】触媒の寸法が小さいため、堆積物中の触媒は、堆積物の全容積に対して著しく高い幾何学的表面積を有する。このことは触媒堆積物の触媒活性に役立つ。白金群金属がこの担体上で $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の外殻中で塗布されている場合、さらにこの活性は改善させることができる。殻含浸は、特に選択的脂肪硬化にとって重要である。この殻含浸は即ち、触媒担体の内部へと内拡散されている脂肪分子が、そこで長時間、触媒活性金属と接触しており、それによって完全に連続的に硬化されるこ

とを阻止する。これに反して、脂肪もしくは脂肪酸の完全な硬化には、完全に連続的に含浸された触媒担体も使用されてよい。

【0035】触媒担体としては、種々の材料が適当である。いずれにせよこれらの触媒担体は、前述の物理的性質に対する要求を満たさなければならず、かつ反応媒体に対して、殊に脂肪酸に対して安定性でなければならぬ。常用の脂肪硬化の場合、活性炭、二酸化珪素、酸化アルミニウム、アルミニウム/珪素-混合酸化物、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化チタンで被覆されたガラス玉およびイオン交換樹脂が有効であることが判明した。これらの担持材料は、本発明による方法の場合にも使用されてよい。しかし最適には、前述の要求はオルガノシロキサンアミン-共重縮合物、またはポリマーの第二オルガノシロキサンアミン化合物および/または第三オルガノシロキサンアミン化合物、またはオルガノシロキサン重縮合物によって満たされる。これらの担持材料は、ドイツ連邦共和国特許第3800563C1号、および同第3800564C1号、同第3925359C1号、同第3925360C1号および同第4225978C1号明細書中に記載されている。ドイツ連邦共和国特許第4110705C1号および同第4110706C1号明細書には、白金群金属を基礎とする触媒が開示されている。

【0036】次の例につき本発明をさらに詳説する。図1は、例に利用した試験装置の略図を示す。参考番号1は抽出塔を表す。これはいわゆる金網からなる“ザルツアーパック(Sulzer-Packungen)”CYを充填した、内部直径 3.0 mm を有する 1000 mm 長さの特殊鋼管である。塔は向流処理中に運転される。濃縮流動体は、抽出剤として使用され、かつ塔に下部から供給され、かつ 12.0 mm の高さでディスク上に分布される。下部に残った空間中で、生じた残滓は捕集され（抽出塔底部）、および不連続的に放出される。抽出流は、抽出器の塔頂部で取り出される。出発物質は貯蔵容器3中にあり、かつ 42.0 mm の高さにある抽出塔に供給され、その結果、抽出装置は長さ 300 mm の“除去部”（純粋な抽出）と、長さ 580 mm の“強化部分”（抽出物の増大）とに区分される。抽出剤の溶解能力に影響を及ぼすため、容器4内にある変性剤が使用されてよい。変性剤は、別々に、または出発物質または抽出剤と一緒に、抽出塔に供給される。

【0037】抽出装置は複数の加熱器を用いて電気的に加熱され、その結果、抽出装置に沿って異なる温度勾配が調節可能である。殊に抽出装置の塔頂部、即ち約 10.0 mm 長さの範囲は、残りの抽出塔よりも強力に加熱されてよい。これによって抽出剤中で抽出された物質の可溶性は低下され、かつ内部抽出物の返送流が塔内で調節されてよい。精留と同様に、このように抽出物の純度は付加的に上昇されてよい。

【0038】抽出物は上方から、内径15mmを有する長さ750mmの特殊鋼管からなる水素化反応器2の中に達する。この特殊鋼管は、下部1/3を触媒容量5m¹で充填されている。触媒堆積物の上方および下方には石英ウール(Quarzwolle)からなる充填物がある。この充填物は、触媒堆積物の上方および下方にある特殊鋼管のあいている残りの容量を補充するガラス玉から、本来の触媒床を分けている。触媒堆積物上方の不活性堆積物は、同時に種々の媒体および反応成分を混合するための静的ミキサーとして使用される。反応器は電気加熱される。水素化に必要な水素は、抽出物と一緒に反応器に上方から供給される。抽出物と水素とは、反応混合物を形成する。

【0039】反応器を通過後、反応混合物は分離器5の中に入る。分離器内では、反応混合物は臨界圧力以下への圧力降下によって、液体生成物混合物およびガス状流動体および残りの水素に分離される。分離された流動体および残りの水素は、大気へと放出されてもよいか、または再び液化され、もしくは圧縮され、抽出に返送されてよい。この目的でガス混合物は、場合によっては分離器から搬出される生成物を除去するため吸着器6の上に導かれ、かつ緩衝容器7中に中間貯蔵される。

【0040】試験装置、および使用される脂肪酸のための貯蔵容器の全導管は、電気加熱されている。

【0041】まず図1の試験装置を用いて、種々の流動体を有する原料脂肪酸を向流抽出するための予備試験が行われた。この場合、抽出物および抽出塔底生成物とが決められた時間間隔で、ヨウ素価、酸価、および硫黄含量に関して試験された。

【0042】ヨウ素価は、生成物中で未だ飽和されていない二重結合の数に関する尺度であり、試験体100gによって吸収されるヨウ素がグラムで記載されている。ヨウ素価は公定法A. O. C. S. のTg 1-64 (W i J s -法) により測定される。

【0043】酸価 (S Z) は油中の遊離有機酸の含量を測定するために使用される (処方書、Deutsches Arzneibuch、第7版、1968、参照)。この酸価は脂肪または油1g中に含有される遊離酸を中和するために、何mgのKOHが必要とされるかを表す。酸価は抽出された脂肪酸の純度のための尺度である。酸価が低いほど、より多数の異質物が脂肪酸中に含有されている。

【0044】硫黄含量が、脂肪酸のウィックボルド (Wickbold) - 可溶化、および引続くイオンクロマトグラフィーによって測定された。硫黄含量は、脂肪酸中に含有される触媒毒、例えば硫黄化合物、リン化合物、窒素化合物および塩素化合物に対する尺度数として使用される。

【0045】使用される原料脂肪酸は、本来油酸からなり、かつ次の特性値を有する:

ヨウ素価: ヨウ素 5.6 g / 原料脂肪酸 100 g

酸価: 187.9 mg KOH / g 原料脂肪酸

硫黄の含量: 84 mg / kg

異なった流動体混合物および抽出条件を有する、AからEまでの5つの抽出試験が行われた。選択された抽出条件は第1表中にまとめられている。第2表には抽出結果が示されている。

【0046】この試験中に使用された二酸化炭素およびプロパンの臨界状態の大きさは次の通りである:

CO₂: T_k = 31°C; P_k = 73バール

プロパン: T_k = 96°C; P_k = 42バール

第1表中にまとめたように、原料脂肪酸は、CO₂、CO₂/プロパン、CO₂/アセトン混合物を用いて200バールで浄化されてよく、ならびに臨界に達しないプロパンおよびプロパン/CO₂混合物を用いて35バールで浄化されてよい。

【0047】

【表1】

第1表：抽出パラメーター：

試験	圧力 [バール]	原料脂肪酸 (質量流) [g/h]	CO ₂ (容積流) [Nl/h]	プロパン (容積流) [Nl/h]	アセトン (容積流) [g/h]	温度 (抽出装置) [°C]	温度 (抽出装置-塔頂部) [°C]
A	200	6-7	150	-	-	60	61
B	200	6-7	150	-	6	73	90
C	200	6-7	135	25	-	83	100
D	35	6-7	-	100	-	52	60
E	35	6-7	25	100	-	52	60

第2表：抽出の結果：

試験	収量 [抽出物] [重量%]	イオウ含量 [抽出物] [mg/kg]	酸価 [抽出物] [mg KOH/g]	イオウ含量 [抽出塔底生成物] [mg/kg]	酸価 [抽出塔底生成物] [mg KOH/g]
A	45,4	22	198,35	102	179,3
B	59,4	22	197,3	102	180,5
C	95,2	19	193,1	535	133,8
D	99,0	測定なし	測定なし	1050	測定なし
E	94,7	測定なし	測定なし	210	測定なし

【0048】

【実施例】

例1：CO₂／プロパン-1混合物を用いた抽出によって原料脂肪酸を積分浄化する、本発明方法による原料脂肪酸の水素化を、次の処理条件下に行った。

【0049】

CO₂容積流： 135 Nl/h
プロパン容積流： 25 Nl/h
H₂容積流： 1～100 Nl/h
抽出装置中の温度 80°C
抽出装置の塔頂部での温度 100°C
反応温度 140～190°C
圧力： 200バール
LHSV： 1 h⁻¹
水素化にはPd/OFP触媒を使用した。Pd/OFPとは、ドイツ連邦共和国特許第4405029C2号明

細書の実施例2による、オルガノ官能性ポリシロキサンからなる担体上のパラジウム触媒を呼ぶ。この特許明細書中には、臨界を越えた媒体中でのこの触媒の水素化特性、ならびに物理化学的特性値が記載されている。

【0050】前記の空間速度 (LHSV=Liquid hourly Space Velocity)は、使用された触媒容量 5 m³ に対するものである。

【0051】第3表および図2には、処理の経過が記載されている。ヨウ素価 1～2 は触媒 1 g 当たり脂肪酸 800 g の平均値にまで到達した。触媒 1 g 当たり脂肪酸約 235 g の平均値に向かう温度上昇によって、触媒の可能な失活は予防され、さらにヨウ素価の低下が達成された。

【0052】

【表2】

第3表：

時間 [h]	T [°C]	LHSV [h ⁻¹]	ヨウ素価	通過量
			$\frac{I, g}{100 g}$	脂肪酸 g 触媒 g
8,33	140,00	1,21	4,50	22,29
22,75	140,00	1,20	4,10	75,91
26,08	140,00	1,19	3,40	85,85
30,08	140,00	1,19	2,00	99,31
46,42	140,00	1,19	1,80	152,10
71,25	140,00	1,20	2,00	235,47
98,42	160,00	1,18	1,80	328,57
124,58	160,00	1,15	1,70	424,98
142,83	160,00	1,17	1,70	491,86
149,75	160,00	1,13	1,04	516,91
166,58	160,00	1,09	1,10	572,26
176,38	160,00	1,02	1,01	603,38
190,50	160,00	1,00	1,08	646,72
214,67	160,00	1,10	1,35	724,57
223,72	190,00	1,14	1,28	756,04
238,75	190,00	1,12	1,35	805,45

【0053】比較例1：例1中と同様の条件下に、しかし前抽出なしに、原料脂肪酸を用いた放置時間試験を実施した。再び1%のPd/OFP触媒5mlを使用した。第4表および図3中に表されたように、190°Cで

さえ、ヨウ素価6が達成されるだけである。触媒の急速な失活が生じる。

【0054】

【表3】

第4表：

時間 [h]	T [°C]	LHSV [h ⁻¹]	ヨウ素価	通過量
			$\frac{I, g}{100 g}$	脂肪酸 g 触媒 g
2,50	140,00	0,87	8,30	6,42
22,53	140,00	0,95	10,40	56,04
26,17	160,00	0,93	7,80	67,87
42,00	160,00	0,90	8,20	120,27
46,25	190,00	0,91	5,60	132,85
66,03	190,00	0,90	6,70	194,74
67,03	190,00	0,89	6,70	197,75
93,25	190,00	0,89	13,60	270,65

【0055】比較例2：200パールで、流動床相中で純粋な水素を用いた比較水素化を、即ち濃縮流動体の添加なし、かつ前抽出なしで、実施した。1% - Pd/OFP触媒5mlを水素の容積流140Nl/hで使用した。第5表および図4には水素化の経過が記載されてい

る。例1と比較して、高いヨウ素価、および触媒の急速な失活が観察される。

【0056】

【表4】

第5表：

時間 [h]	T [°C]	LHSV [h ⁻¹]	ヨウ素価 I ₂ g 100 g	通過量 脂肪酸 g 触媒 g
6,50	140	1,15	4,4	24,1
7,58	140	1,05	4,9	28,3
24,00	140	1,01	5,2	79,2
26,00	160	1,00	4,4	85,6
32,00	190	1,00	3,4	103,3
33,83	190	0,98	3,2	108,4
38,42	190	0,92	3,5	121,8
54,75	190	0,93	3,9	178,6
61,00	190	0,93	4,1	196,7
78,55	190	0,99	4,4	249,8
85,75	190	1,08	4,6	270,2

【0057】比較例3：比較例2を、25バールだけの水素圧で繰り返した。第6表および図5には水素化の経過が記載されている。試験のどの時点でも、硬化後のヨ

ウ素価は、10未満の数値に低下できなかった。

【0058】

【表5】

第6表：

時間 [h]	T [°C]	LHSV [h ⁻¹]	ヨウ素価 I ₂ g 100 g	通過量 脂肪酸 g 触媒 g
3,67	140	1,69	38,3	20,67
5,25	140	1,49	38,20	28,48
9,33	140	0,79	24,3	34,33
10,58	160	0,81	20,30	37,71
25,58	160	1,15	20,1	86,74
28,50	190	1,10	12,10	96,92

【0059】例2：他の水素化のための出発物質としては、純粹なリノール酸エチルエステルが使用された。したがって、水素化の前に行われる抽出は、省略されたことができた。濃縮された、臨界以下のプロパン中、全圧力35バール、空間速度60h⁻¹、および反応温度60°Cで水素化を実施した。1% - Pd / O₂ / F₂触媒2m⁻¹を使用した。

【0060】比較例4：例2を、100バールに高めた全圧力で繰り返した。この条件下で、流動体として使用されたプロパンが臨界に近い状態で存在する。

【0061】比較例5：比較例4を、プロパンの代わりに二酸化炭素を用いて繰り返した。二酸化炭素は、全圧

力100バール、および温度60°Cで、臨界を越えた状態で存在する。

【0062】比較例6：リノール酸エチルエステルを、通常の流動床硬化の場合、即ち、流動体添加なしで純粹水素中、100バールの圧力で水素化した。

【0063】例2および比較例4～6の結果を第7表中にまとめた。計測した水素化活性を、ドイツ連邦共和国特許第4405029号明細書中の記載と同様に測定した。

【0064】

【表6】

第7表：水素化の結果

例	全圧力 [バール]	流動体	水素化活性	備考
			$\frac{H_2 \text{モル}}{h \times g \text{活性金属}}$	
B2	35	プロパン	67,2	臨界に達していない水素化
VB4	100	プロパン	104,3	臨界に近い水素化
VB5	100	CO ₂	71,3	臨界を越えた水素化
VB6	100	-	68,8	流動床水素化

B2 : 例2 ; VB4, 5, 6 : 比較例4, 5, 6

【0065】例2および比較例4～6は、脂肪原料、例えば脂肪、油、脂肪酸エステルおよび遊離脂肪酸が、濃縮した、即ち液化した流動体を用いて、臨界以下の状態で傑出して水素化されうることを、明白に示している。この場合、濃縮流動体は脂肪原料の溶剤として使用される。このためには、例えば流動体である二酸化炭素、プロパン、エタン、ブタン、亜酸化窒素またはこれらの混合物が適当である。

【0066】第7表が示すように、濃縮された、臨界以下のプロパン中にリノール酸エチルエステル溶液の場合、常用の流動床硬化の際、または国際公開番号 WO 95/22591による臨界を越えた水素化の場合のように、比較可能な水素化活性は、しかしながら本質的に減じた圧力で達成される。

【0067】この場合も、溶剤中に使用された原料の可溶性は、変性剤の使用によって高められてよい。反応生成物は、水素化後に放圧もしくは温度上昇によって、濃縮された臨界に達していない流動体から分離される。流動体は、場合によっては濃縮もしくは温度低下後、再び工程中に返送される。使用されるのは、公知技術水準で公知の水素化触媒である。

【0068】

【発明の効果】CO₂およびCO₂－アセトン混合物を用

いて、抽出物中の著しく高い純度が達成された。このことはまた低い硫黄含量、および明らかに改善された酸価によって明白にされる。いずれにせよ比較してみると低い収量が達成される。プロパン/CO₂－混合物を用いて、運転圧200バールならびに35バールで良好な純度の場合の収量は、本質的に改善することができた。35バールでの液体プロパンを用いた場合には、最高の収量を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】例に利用した試験装置の略図。

【図2】200バールで“原位置で”の抽出と組み合わせた原料脂肪酸の硬化の結果を示す線図。

【図3】200バールでの原料脂肪酸の臨界を越えた硬化の結果を示す線図。

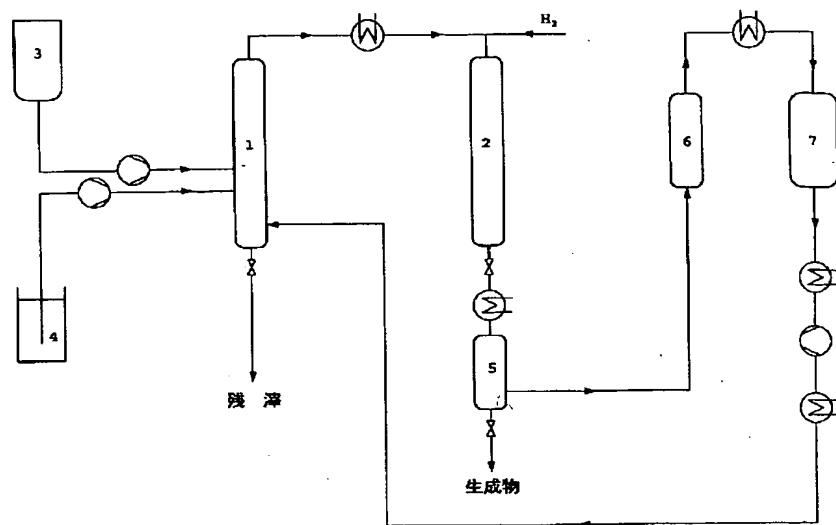
【図4】200バールでの原料脂肪酸の流動床での硬化の結果を示す線図。

【図5】25バールでの原料脂肪酸の流動床での硬化の結果を示す線図。

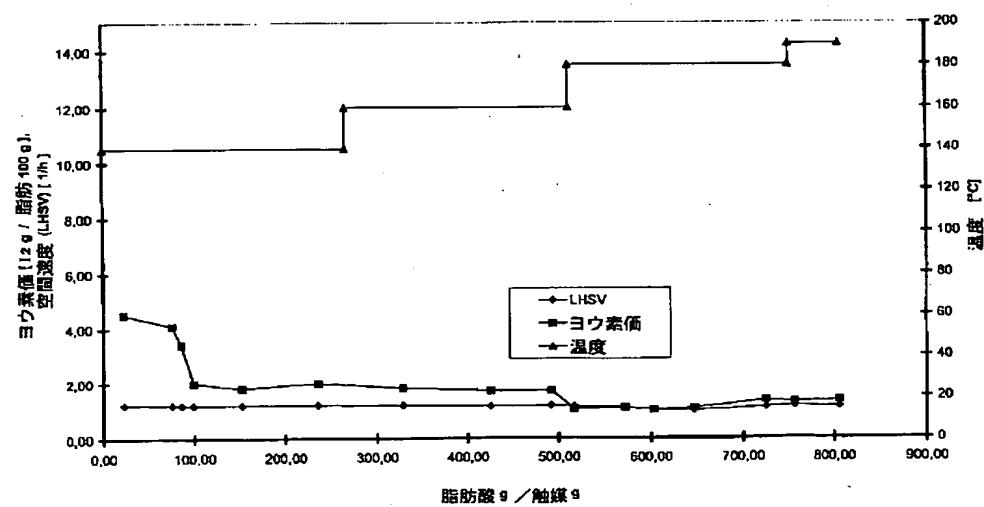
【符号の説明】

1 抽出塔、 2 水素化反応器、 3 貯蔵容器、
4 容器、 5 分離器、 6 吸着器、 7 緩衝容器

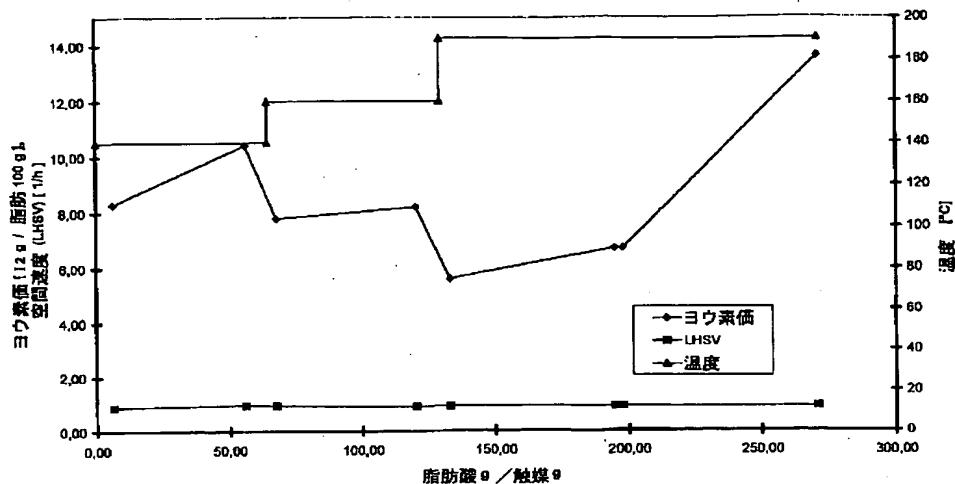
【図1】



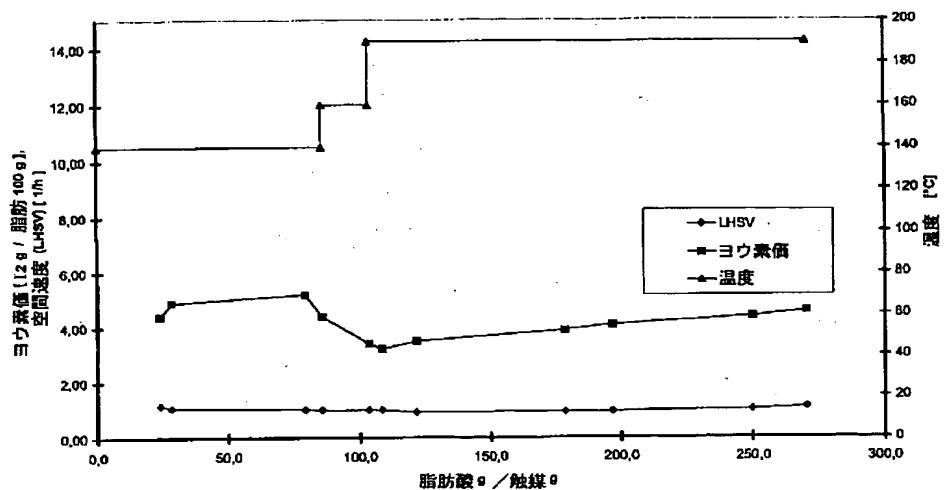
【図2】



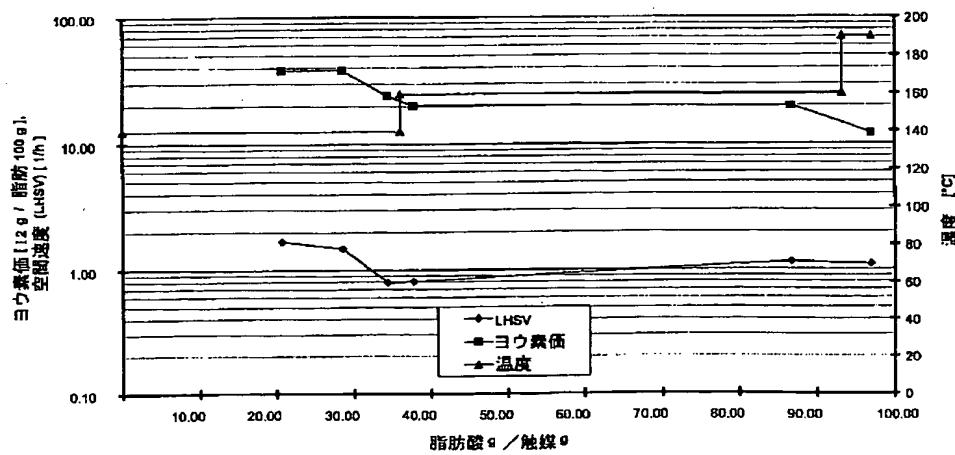
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 インゲ ポイル
ドイツ連邦共和国 グリュンダウ キルヒ
ベルクホーフ (番地なし)

(72)発明者 シュテフェン ラポルテ
ドイツ連邦共和国 ロートガウ ヨハン-
シュトラウス-シュトラーセ 12
(72)発明者 ペーター パンスター
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ イム
ロッホザイフ 8